

氏名(本籍)	かわ ばた こう すけ 川 畑 公 輔 (兵庫県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	博 甲 第 6409 号
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Electrosynthesis of Structured Conjugated Polymers with Optical Functionalities (光機能性を有する構造制御型共役系高分子の電解合成)
主査	筑波大学教授 理学博士 中 村 潤 児
副査	筑波大学准教授 理学博士 木 島 正 志
副査	筑波大学准教授 工学博士 小 林 正 美
副査	筑波大学准教授 博士(工学) 後 藤 博 正

論 文 の 内 容 の 要 旨

共役系高分子の簡便な合成手法として知られる電解重合法において、これまでは高分子の高次構造を制御することは困難であった。本研究では、異方性流体である液晶の中で電解重合を行うことによって、高分子鎖が液晶の配向に沿って高度に配向した共役系高分子薄膜を合成した。得られた高分子薄膜は、配向した高分子鎖によって、直線偏光二色性、円偏光二色性、偏光発光等の、通常の電解重合膜では見られない光学的異方性を示した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本博士論文は、共役系高分子の電解合成における、高分子の高次構造制御に関する論文である。

第一章では、本研究を通して取り扱った共役系高分子についての研究背景および電解重合法と液晶について説明した。また、それらを踏まえた研究目的についてまとめている。

第二章では、ラビングと呼ばれる配向手法を用いて、巨視的に一様配向させたネマチック液晶中で電解重合することによって、巨視的に光学的一軸配向性を有する共役系高分子膜を合成した。得られた高分子薄膜は、酸化状態および還元状態では共役主鎖構造の π - π^* 遷移に由来する吸収帯において、またポーラロンの吸収帯において、直線偏光二色性を示した。液晶の配向方向と同じ向きに対する偏光に対して強い吸収を示したことから、薄膜内部で共役主鎖が液晶の配向方向に沿って成長したと結論づけている。

第三章では、高磁場によって配向させたスメクチック A 液晶中で、チオフェン誘導体モノマーを電解重合することによって、第二章で得た高分子膜よりもより高い配向度を有するポリチオフェン薄膜を合成し、磁場による液晶の配向方向を変えることによって、基板に対して水平、垂直、および斜めにポリチオフェン主鎖の配向を制御することを論じている。水平配向させたポリチオフェン膜は直線偏光二色性を示し、また、メチル基を側鎖に有するポリマーは高い二色性の偏光発光を示した。垂直配向させたポリチオフェン膜は、マイクロな表面構造において、水平配向の膜とは異なり、基板から垂直に成長するナノフィブリル構造を形成

した。特に、垂直配向させた poly (4,4'-dimethylbithiophene) 膜はアスペクト比の高いフィブリル構造を形成し、このフィブリルの長さは重合時間によって制御可能であった。さらに、基板電極に対して斜めに磁場配向させた液晶中で電解合成した poly (4,4'-dimethylbithiophene) 膜は、斜めに配向したナノフィブリルを形成し、この膜は見る角度によって光学的異方性が変化することを確認した。

第四章では、螺旋分子配向を有するコレステリック液晶中で電解重合することによって、アキラルなモノマーから光学活性な共役系高分子膜を合成した。系統的に合成されたモノマーは、その分子構造の違いによって紫外、可視、および近赤外領域において吸収をもつ様々な共役系高分子膜を与えた。また、円偏光二色性スペクトルにおいて、得られた薄膜の多くが負から正への Cotton 効果を示したことから、共役主鎖が液晶の螺旋配向の巻き方と同じ左巻きの螺旋会合を形成したことを示した。また、液晶の螺旋配向を誘起するためのキラルインデューサとして、異なる化合物を用いた場合でもすべて同様の吸収スペクトルおよび円偏光二色性スペクトルを示したことから、高分子膜に光学活性を誘起する要因は、キラルインデューサの不斉部位そのものではなく、螺旋配向した液晶によるものであることを論じた。

第五章では、carbazole の 2,7 位に複素芳香族環を導入したモノマーを電解重合することによって、2,7 位で連結された polycarbazole 誘導体を合成した。導入した複素芳香族環は furan, thiophene, EDOT であり、これらを carbazole の 2,7 位に導入することによって、本来重合活性な carbazole の 3,6 位ではなく複素芳香族環の α 位が最も重合活性な部位として電解重合が進行した。得られた高分子膜は、これまで報告されてきた、poly (3,6-carbazole) 誘導体よりも約 0.2~0.3 eV 小さいバンドギャップを示した。

第六章では、第五章で合成された poly (*N*-alkyl-2,7-di (2-thienylcarbazole)) の蛍光特性、また電気化学的酸化還元による蛍光のスイッチング挙動、および窒素部位のアルキル鎖長の表面形状への影響を評価した。poly (*N*-alkyl-2,7-di (2-thienylcarbazole)) 薄膜は還元状態において緑色の蛍光を示し、酸化状態においては蛍光がクエンチすることを確認した。この挙動は可逆的であり、電気化学的な繰り返しの酸化還元に対し、蛍光の発光およびクエンチを繰り返すことを確認した。また、アルキル鎖の炭素数が 6 の高分子膜は、その表面にナノファイバーを形成した。さらに、このナノファイバーはファイバーの長軸方向と垂直な方向に偏光発光を示すことから、共役主鎖がファイバー長軸に対して垂直に配向していることを明らかにした。

第七章では、モノマーユニットに軸不斉構造を有する (*R*)-1,1'-binaphthyl 構造を導入することで、主鎖骨格に軸不斉構造を有する共役系高分子を合成した。また、これらの高分子を化学重合および電解重合の両方で合成することによって、重合法の違いによる光学活性の違いについて検討している。binaphthyl モノマーと thiophene 誘導体と共重合することによって、可視光に吸収および円偏光二色性を有する高分子が得た。また電解重合によって得られた高分子膜は、化学重合によって得られた同化学構造を有するポリマーのキャストフィルムとは異なる円偏光二色性を示した。また、電解合成された薄膜は、電気化学的な酸化還元によって可逆的な円偏光二色性の変化を示した。これらについて詳細に考察を行っている。

以上、多種のモノマー合成とキャラクターゼーションを行うとともに、これらを用いて高配向性高分子を液晶中で合成し、直線偏光二色性、円偏光二色性、偏光発光等の、通常の電解重合膜では見られない光学的異方性を評価した。これにより高分子合成、 π 共役系高分子、電解合成の分野に新たな知見をもたらした。

平成 25 年 2 月 15 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。